

学校编码：10384

分类号密级 \_\_\_\_\_

学号：20720141150067

UDC \_\_\_\_\_

厦门大学

硕士 学位 论文

天然高分子纤维素、海藻酸钠基复合凝胶的  
制备及表征

Preparation and Characterization of Natural Polymer  
Cellulose or Sodium Alginate Based Composite Gels

张潇

指导教师姓名：熊晓鹏 教授

专业名称：高分子化学与物理

论文提交日期：2017 年 04 月

论文答辩时间：2017 年 05 月

学位授予时间：2017 年 月

答辩委员会主席：\_\_\_\_\_  
评 阅 人：\_\_\_\_\_

2017 年 05 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为( )课题(组)的研究成果，获得( )课题(组)经费或实验室的资助，在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年   月   日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- ( ) 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。  
( ) 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

## 摘要

水凝胶，是一类具有三维交联网络结构的聚合物材料，其特征是能够吸收大量的水而不溶解，并能保持一定的形状和具有一定的强度，这一特点使水凝胶成为一类重要的功能高分子材料，在医疗、化工、农业等方面具有广阔的应用。天然高分子是一类可持续发展的资源，具有良好的生物相容性、生物可降解性、资源丰富等优点，成为制备新型凝胶的首选原料。另外，面对目前地球上的化石资源日益减少的严峻形势，利用和开发高值化天然高分子材料有助于应对逐渐呈现的石油危机、能源危机。本论文采用纤维素或海藻酸钠天然高分子为原料，制备了多种新型复合水凝胶材料。采取多种手段和先进方法详细表征了所得复合水凝胶，并研究其性能。结果表明，这些水凝胶材料除了具备天然高分子的生物相容性和生物可降解性，还兼具多种特殊功能如高强韧的力学特性、蛋白质截留性能、温敏性等，在生物医学、环保领域具有潜在的应用价值。具体研究摘要如下：

### 高强韧海藻酸钠/聚（N,N-二甲基丙烯酰胺）互穿网络水凝胶的制备及表征

这部分工作成功制备了一种高强韧互穿网络(IPN)结构的海藻酸钠/聚（N,N-二甲基丙烯酰胺）复合水凝胶。首先，将 N,N-二甲基丙烯酰胺（DMAA）和海藻酸钠混合，引发 DMAA 自交联形成以化学键连接的第一网络，反应结束后，将中间产物浸入钙离子溶液中使海藻酸钠交联形成第二网络。采用傅立叶变换红外光谱（FT-IR）研究了复合水凝胶的组成，扫描电镜（SEM）观察复合水凝胶的表面形貌。结果表明，海藻酸钠与聚（N,N-二甲基丙烯酰胺）形成了具有均匀孔洞的三维网状凝胶结构。通过力学性能测试，研究了 DMAA 与海藻酸钠的比例、固含量对 IPN 水凝胶的压缩强度及压缩恢复性能的影响。结果表明，DMAA 与海藻酸钠的质量比为 23.5:1.5，固含量为 30%，在该配比下所制得的 IPN 复合水凝胶具有最佳压缩性能。本部分工作所提供的水凝胶制备方法扩展了海藻酸钠在高强韧水凝胶方面的应用范围。

### 原位聚合法制备聚丙烯酰胺接枝纤维素复合凝胶及其在膜领域的应用

这部分工作首先通过低温溶解法溶解纤维素并制备再生纤维素凝胶，将其浸泡于丙烯酰胺溶液中，采用硝酸铈铵引发丙烯酰胺在纤维素上的原位接枝聚合，制备了聚丙烯酰胺接枝纤维素的复合凝胶材料（RC-g-PAM）。采用傅立叶红外光

谱(FT-IR)、元素分析和扫描电镜(SEM)详细研究和对比了再生纤维素凝胶在改性前后的组成和微观结构。结果表明,聚丙烯酰胺接枝率达64.5%,改性后的复合凝胶保留了再生纤维素凝胶的多孔结构。拉伸测试结果表明,改性后的复合凝胶力学性能和吸水性得到显著提高,RC-g-PAM凝胶拉伸强度达109 MPa,饱和吸水率达347%;另外,将该复合凝胶应用于膜分离领域,RC-g-PAM凝胶的水通量为 $26.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ ,是再生纤维素凝胶的2倍以上,对牛血清白蛋白也具有更高的截留率,这可能是复合凝胶与牛血清蛋白间的静电排斥作用所导致。因此,该复合凝胶在吸水、保水材料和膜分离领域具有较好的应用前景。

### 原位聚合法制备聚(N-异丙基丙烯酰胺)接枝纤维素凝胶及其应用

本部分工作成功制备了一种温敏性纤维素基凝胶材料。首先通过低温溶解法溶解纤维素并制备再生纤维素凝胶,再将其浸入N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)单体溶液中,以N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)为交联剂,采用过硫酸铵(APS)引发NIPAM在纤维素分子链上的原位接枝聚合。通过傅立叶红外光谱(FT-IR)、元素分析和扫描电镜(SEM)测试对其组成和微观结构进行了研究和观察。结果表明,聚(N-异丙基丙烯酰胺)接枝率达45.7%,改性后的复合凝胶保留了再生纤维素凝胶的多孔结构。拉伸实验结果表明接枝改性后的纤维素凝胶的拉伸强度提高了约1.5倍,断裂伸长率提高了约2倍。通过不同温度下测试复合凝胶的吸水性能研究其温敏性,结果显示复合凝胶在10 °C吸水率为241%,在50 °C吸水率为162%,表现出显著的温敏性。此外,还研究了复合凝胶对铜离子的吸附性能,并表现出吸附能力的温度敏感性。由此,本部分所制备的温敏性聚(N-异丙基丙烯酰胺)接枝纤维素复合凝胶有望后用于环境工程等领域。

**关键词:** 水凝胶; 天然高分子; 纤维素; 海藻酸钠; 复合水凝胶

## **Abstract**

Hydrogel is three-dimensional network consisting of polymer, which can absorb large amounts of water without dissolving and maintain a certain shape and strength. Due to these unique properties, hydrogels have wide applications in the fields of medical treatment, chemical industry, agriculture and so on. Natural polymers, the most abundant renewable resource on earth with biocompatibility and biodegradability, numerous new functional hydrogels materials based on natural polymers have been developed for a broad range of applications. Meanwhile, to utilize natural polymers and to develop high-valued natural polymer products are helpful to deal with the current crisis and challenges of dwindling fossil resources. In this work, several new composite hydrogels were prepared by using cellulose or sodium alginate as raw materials. The composite hydrogels were characterized by various methods, and their properties were measured. The results indicate that the composite hydrogels have improved performances such higher mechanical properties, protein retention and temperature sensitivity, meaning potential applications in the areas of biomedicine and environmental protection. Specific researches are summarized as follows:

### **Preparation and characterization of high strength and toughness sodium alginate/ poly (N, N-dimethylacrylamid) interpenetrating network hydrogel**

In this part, a robust alginate/poly (N, N-dimethylacrylamide) hydrogel with a interpenetrating network (IPN) were successfully prepared. Namely, N, N-dimethylacrylamide (DMAA) and sodium alginate were firstly mixed in water, and then DMAA was initiated to polymerize to form the first network. After those, it was immersed in calcium ion solution to cross-link sodium alginate to form the second network. Finally, the composition and surface morphology of hydrogel was observed by Fourier transform infrared (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The results indicate that sodium alginate and poly (N, N-dimethylacrylamid) form a three-dimensional network gel structure with smooth pores. The effects of the amounts of components and solid content on the compressive strength and compressive recovery performance of the IPN hydrogel were investigated by means of mechanical test. The results suggest that the best mass ratio of DMAA and sodium alginate is 23.5:1.5, and the optimum solid content is 30%, and the IPN hydrogel prepared under this condition has the best compression performance.

Therefore, this part of work provides a method to prepare robust hydrogel and to expand the applications of alginate.

### ***In-situ* grafting polymerization of acrylamide onto regenerated cellulose composite gel and its application in membrane field**

In this part, the cellulose was firstly dissolved by low temperature dissolution method and prepared regenerated cellulose gel. After those, it was soaked in an acrylamide aqueous solution, and then ceric ion was added to initiate the *in-situ* grafting polymerization of acrylamide under mild condition through heterogeneous reaction. The composition and microstructure of composite gel was studied and compared by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, elemental analysis and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The results indicate that the grafting rate is 64.5%, and the modified composite gel maintaining the porous structure of regenerated cellulose gel. Meanwhile, the composite gel suggest higher mechanical property and water absorption ability than pure regenerated cellulose gel, which up to 109 MPa and 347% of saturated water absorption. Moreover, the composite gel was applied to the field of membrane separation and it exhibit higher water flux (26.4 L/ (m<sup>2</sup>·h·MPa)), which is more than 2 times of regenerated cellulose gel. What's more, the bovine serum albumin rejection is also higher than that of regenerated cellulose gel. This may be due to the electrostatic repulsion between the composite gel and bovine serum albumin. Therefore, such a recyclable gel would have great potential as water absorbent, water retaining material and in membrane separation field.

### ***In-situ* grafting polymerization of Poly (N- isopropyl acrylamide) onto cellulose gel and its application**

In this work, a kind of biocompatible and temperature sensitive cellulose-based gel were successfully prepared. Firstly, cellulose was dissolved by low temperature dissolution method and prepared the regenerated cellulose gel. Then immersing it in N- isopropyl acrylamide (NIPAM) monomer solutions, and using N, N'-methylene-bis-acrylamide (MBAA) as crosslink reagent and ammonium persulfate (APS) as initiator initiated the *in-situ* grafting polymerization. The composition and microstructure of gel were researched by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, elemental analysis and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The results show that the grafting rate of poly (N-isopropyl acrylamide) is 45.7%, and the modified composite gel maintaining the porous structure. The

tensile test results indicate that the maximum tensile stress and elongation at break of the modified cellulose gels increased by 1.5 times and 2 times, respectively. The temperature sensitivity of the composite gel was tested by swelling degree changing under different temperature. The results suggest that the water absorption of the composite gel is 241% at 10 °C and 162% at 50 °C, which indicate significant temperature sensitivity. In addition, the adsorption properties of copper ions were also studied. The results indicate that the adsorption capacity of the composite gel is also sensitive to the temperature. Therefore, the temperature sensitive poly (N-isopropyl acrylamide) grafted cellulose composite gel is expected to be used in the field of environmental engineering.

**Keywords:** hydrogel; natural polymer; cellulose; sodium alginate; composite hydrogel

# 目 录

<b>摘 要</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>III</b>
<b>第一章 绪论</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 引言</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 天然高分子</b> .....	<b>2</b>
1.2.1 概述.....	2
1.2.2 纤维素.....	2
1.2.3 海藻酸钠.....	4
<b>1.3 天然高分子基复合凝胶的制备</b> .....	<b>5</b>
1.3.1 天然高分子复合水凝胶.....	5
1.3.2 纤维素复合水凝胶.....	11
1.3.3 海藻酸钠复合水凝胶.....	13
<b>1.4 课题的研究意义和研究内容</b> .....	<b>15</b>
1.4.1 研究意义.....	15
1.4.2 研究内容.....	16
<b>参考文献</b> .....	<b>17</b>
<b>第二章 高强韧海藻酸钠/聚(N,N-二甲基丙烯酰胺)互穿网络水凝胶的制备及表征</b> .....	<b>24</b>
<b>2.1 引言</b> .....	<b>24</b>
<b>2.2 实验部分</b> .....	<b>25</b>
2.2.1 原料与试剂.....	25
2.2.2 水凝胶的制备.....	26
2.2.3 复合凝胶的表征.....	26
<b>2.3 结果与讨论</b> .....	<b>27</b>
2.3.1 复合水凝胶的制备.....	27
2.3.2 复合水凝胶力学性能分析.....	30
<b>2.4 本章小结</b> .....	<b>42</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>43</b>

<b>第三章 原位聚合法制备聚丙烯酰胺接枝纤维素复合凝胶及其在膜领域的应用.....</b>	<b>45</b>
3.1 引言.....	45
3.2 实验部分.....	46
3.2.1 原料与试剂.....	46
3.2.2 PAM 接枝纤维素凝胶.....	46
3.2.3 分析及表征.....	47
3.2.4 性能与应用.....	48
3.3 结果与讨论.....	49
3.4 本章小结.....	56
<b>参考文献.....</b>	<b>57</b>
<b>第四章 原位聚合法制备聚(N-异丙基丙烯酰胺)接枝纤维素复合凝胶及其应用.....</b>	<b>59</b>
4.1 引言.....	59
4.2 实验部分.....	60
4.2.1 原料与试剂.....	60
4.2.2 PNIPAM 接枝纤维素凝胶的制备.....	60
4.2.3 复合凝胶的表征.....	61
4.3 结果与讨论.....	62
4.3.1 P-g-C 凝胶的制备.....	62
4.3.2 溶胀度.....	66
4.3.3 铜离子的吸附性能.....	68
4.4 本章小结.....	69
<b>参考文献.....</b>	<b>71</b>
<b>全文总结.....</b>	<b>73</b>
<b>攻读硕士学位期间获得的成果及参与的项目.....</b>	<b>75</b>
<b>致谢.....</b>	<b>76</b>

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English.....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter I Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Natural polyelectrolytes.....</b>	<b>2</b>
1.2.1 Introduction.....	2
1.2.2 Cellulose.....	2
1.2.3 Sodium alginate.....	4
<b>1.3 Preparation of natural polymer based composite gel.....</b>	<b>5</b>
1.3.1 Natural polymer composite hydrogel.....	5
1.3.2 Cellulose-based hydrogel.....	11
1.3.3 Sodium alginate-based hydrogel.....	13
<b>1.4 Research significance and major contents.....</b>	<b>15</b>
1.4.1 Research significance.....	15
1.4.2 Researchcontents.....	16
<b>Reference.....</b>	<b>17</b>
<b>Chapter II Preparation and characterization of high strength and toughness sodium alginate/ poly(N,N-dimethylacrylamid) interpenetrating network hydrogel.....</b>	<b>24</b>
<b>2.1 Introduction.....</b>	<b>24</b>
<b>2.2 Experiment.....</b>	<b>25</b>
2.2.1 Materials.....	25
2.2.2 Preparation of IPN hydrogel.....	26
2.2.3 Characterization.....	26
<b>2.3 Results and discussion.....</b>	<b>27</b>
2.3.1 Preparation of IPN hydrogel.....	27
2.3.2 Mechanical properties of IPN hydrogel.....	30
<b>2.4 Conclusion.....</b>	<b>42</b>
<b>Reference.....</b>	<b>43</b>
<b>Chapter III <i>In-situ</i> grafting polymerization of polyacrylamide onto</b>	

<b>regenerated cellulose composite gel and its application in membrane field</b>	
.....	<b>45</b>
<b>3.1 Introduction</b> .....	<b>45</b>
<b>3.2 Experiment</b> .....	<b>46</b>
3.2.1 Materials.....	46
3.2.2 PAM grafted cellulose gel.....	46
3.2.3 Characterization.....	47
3.2.4 Performance and Application.....	48
<b>3.3 Results and discussion</b> .....	<b>49</b>
<b>3.4 Conclusion</b> .....	<b>56</b>
<b>Reference</b> .....	<b>57</b>
<b>Chapter IV <i>In-situ</i> grafting polymerization of Poly (N- isopropyl acrylamide) onto regenerated cellulose gel and its application</b>	
.....	<b>59</b>
<b>4.1 Introduction</b> .....	<b>59</b>
<b>4.2 Experiment</b> .....	<b>60</b>
4.2.1 Materials.....	60
4.2.2 PNIPAM grafted cellulose gel .....	60
4.2.3 Characterization.....	61
<b>4.3 Results and discussion</b> .....	<b>62</b>
4.3.1 PNIPAM grafted cellulose gel.....	62
4.3.2 Swelling degree.....	66
4.3.3 Adsorption properties of copper ions.....	68
<b>4.4 Conclusion</b> .....	<b>69</b>
<b>Reference</b> .....	<b>71</b>
<b>Conclusion</b> .....	<b>72</b>
<b>Acknowledgements</b> .....	<b>76</b>

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

随着人类文明和科学技术的不断发展，各种新型材料和技术层出不穷，为人类的生活带来了巨大的便捷。水凝胶，是一类具有三维网络结构的聚合物材料，在形态结构上，与生物体软组织相似。此类材料能够吸收大量的水而不溶解，并且能够保持一定的形状，这一特点使水凝胶成为一类重要的功能高分子材料<sup>[1-3]</sup>。制备水凝胶的原料通常是水溶性或亲水性的聚合物，通过一定的化学或物理方法交联形成。其原料主要有天然高分子和合成高分子两大类。合成高分子水凝胶作为创伤敷料、软性角膜接触镜、人造皮肤、石油回收堵水剂、高吸水材料等在医疗、化工、农业等各个领域发挥重要作用<sup>[4-7]</sup>。

自20世纪80年代进入高分子材料时代后，大多数合成高分子的原料来源于煤和石油。目前地球上的化石资源日益枯竭，面对这种形势，能源和材料科学家们早已为开源节能做出了战略决策，高分子科学家也在为开发新的原料资源而不懈努力着。天然高分子是一类可持续发展的资源，是自然界给予人类的一种价廉而又取之不尽的可再生资源，要迎接今后的石油危机、能源危机所带来的挑战，必须提高对天然高分子的开发和利用。天然高分子由于其特有的生物相容性和生物可降解性，在构建高分子水凝胶领域发展迅速，所制备的天然高分子水凝胶也因其具备生物安全性而被广泛用于组织工程领域，在载药、缓释剂、创伤敷料及软物质驱动器等领域<sup>[8-11]</sup>，具有非常广阔的应用前景。然而对于普通天然高分子水凝胶材料而言，网络中存在大量的水，聚合物链段处于高度溶胀的状态，因此在受到外力作用时，这些链段常常表现出较大的脆性和低效能耗机制，导致高分子水凝胶材料的力学性能较差<sup>[12, 13]</sup>，难以满足实际应用的需求。因此，为解决这一问题，需要开展有效的策略，如对天然高分子进行改性制备新型复合水凝胶，设计新型的网络结构来实现凝胶的强韧化，并开发具备多种功能的高强韧复合水凝胶。新型复合水凝胶除了具备天然高分子的特有优势外，还同时具备强韧等优势，不仅克服了传统水凝胶强度低、易破碎等机械性能差的缺点，同时还拓展了水凝胶的应用领域。因此，本论文旨在探索和构建天然高分子纤维素、海藻酸钠

复合水凝胶，并对其结构及性能进行研究。

## 1.2 天然高分子

### 1.2.1 概述

天然高分子是存在于动物、植物及微生物体内的一类有机大分子，包括纤维素、淀粉、甲壳素、壳聚糖、蛋白质、多糖及天然橡胶等，种类繁多且具有生物相容性、生物可降解性、资源丰富和易衍生化等优点<sup>[14-17]</sup>。天然高分子结构复杂，分子链上含有大量的官能团，如羟基、氨基、羧基等，这些官能团赋予了天然高分子多功能性，且容易对其进行化学改性制备天然高分子的衍生物。另外，天然高分子的无毒、生物相容性和生物可降解性等特性，使其在化工、食品、环保及生物医药等领域均具有广大的应用价值。特别是近些年全球能源资源日益匮乏，使天然高分子科学得到了广泛重视和发展。

### 1.2.2 纤维素

纤维素（cellulose），是地球上储量最丰富、发展潜力巨大的天然高分子，并且属于可再生资源，纤维素及其衍生物在化工、国防、食品、卫生、医药和环保等领域应用十分广泛，对缓解世界能源与环境问题起着重要的作用<sup>[18-20]</sup>。因此，对纤维素类天然高分子材料的开发研究和有效利用在高分子领域越来越受到学者们的重视。

纤维素是由纤维二糖重复单元通过 $\beta$ -1,4-葡萄糖苷键所组成的线型多糖，其化学式为 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>，分子量在 2500~1000000 g/mol 及以上。纤维素在结构上可分为三个层次：1.单分子层：由葡萄糖高分子聚合物组成；2.超分子层：自组装的纤维素晶体；3.原纤结构层：纤维素晶体和无定形纤维素分子组成的基元纤维等，以及经进一步自组装的各种更大的纤维素结构和在其中的各种孔径的微孔等<sup>[21,22]</sup>。纤维素分子链上，每个葡萄糖残基单元上有三个极性羟基，并且均具有一般羟基的性质，分子呈多环结构，因此分子链为半刚性链，在结构上具有高度的规整性<sup>[23]</sup>。其分子结构如图 1.1 所示：纤维素分子链上，葡萄糖环上的 3 个极性羟基分别位于 C2、C3 和 C6 上。其中 C6 位上的羟基为伯醇羟基，C2、C3 上的

羟基为仲醇羟基，三个羟基可发生一系列化学反应，如氧化反应<sup>[24, 25]</sup>，酯化反应<sup>[26]</sup>、醚化反应<sup>[27]</sup>、接枝共聚反应<sup>[28]</sup>等。三个羟基可以均参与化学反应，也可以只是其中某一个羟基单独发生反应，因此可根据不同用途控制反应条件，设计葡萄糖基环单元上的官能团的种类和位置，以达到特定的效果；并且也可通过在这三个羟基上分别控制官能团的取代度及其分布，设计纤维素的化学结构，赋予其新的功能，制备多功能的精细化产品，从而扩大纤维素原料的应用范围。

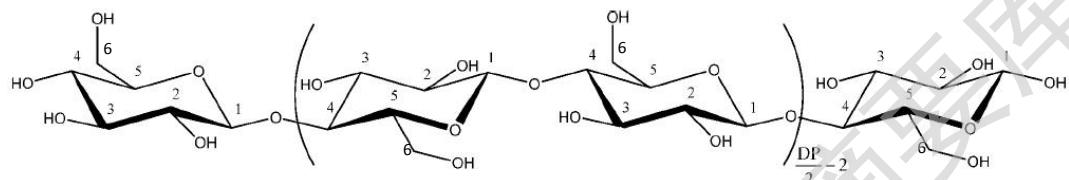


图 1.1 纤维素分子结构

**Fig.1.1** The structure of cellulose.

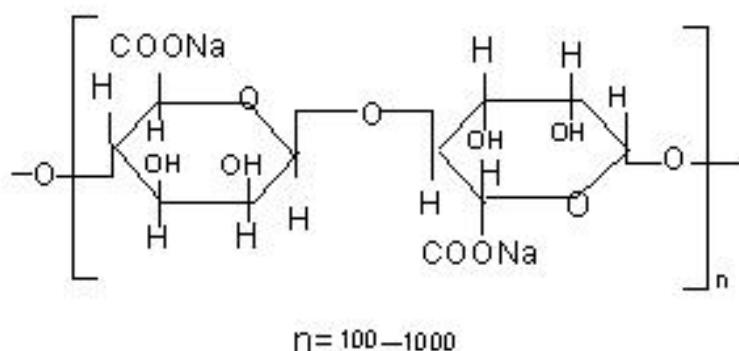
纤维素的分子链内和分子链之间有大量的氢键作用，并且具有较高的结晶度，造成天然纤维素在大多数溶剂中难以溶解，从而难以进行纤维素的加工，成为拓展天然纤维素应用领域的最大障碍。对纤维素的溶剂的研究，一直是人们长期探索的内容，并具有重要的意义。传统溶解纤维素的方法包括：黏胶法和铜铵法。自 1891 年 Cross 和 Bevan 发明世界上最早的服装用化学纤维既黏胶纤维后，黏胶法一直是生产纤维素化工产品的主要方法。黏胶法<sup>[29]</sup>是纤维素原料在 18%~25% 的 NaOH 的作用下与 CS<sub>2</sub> 反应生成纤维素磺酸酯，纤维素磺酸酯易溶于稀碱溶液变成黏胶液，经熟化后，可以在酸性凝固浴中再生，从而制得黏胶纤维。但是该过程中会使用并释放大量的有害物质 CS<sub>2</sub>，并且难以回收，因此不少国家已停止使用胶黏法制造人造丝。铜铵法是通过铜铵、铜乙二铵等配位化合物与纤维素形成配位离子，从而溶解纤维素。另外，离子溶液是近年来兴起的一种溶解纤维素的新型溶剂，主要成分是咪唑类离子化合物，其中以 1-丁基-3-甲基咪唑氯代盐的研究最多，并且溶解纤维的能力最强。离子液体体系具有强极性、优秀的溶解性、不易氧化和挥发，在水和空气中均可稳定存在等优点而受到学者们的关注<sup>[30, 31]</sup>，但是，离子液体价格昂贵，较难实现产业化，因此在实际应用中常因成本较高而无法实现推广。

目前为了实现纤维素的快速溶解，降低生产成本和减小对环境的污染，新型

水溶剂体系成为科学家们的研究重点，其中有关基于碱金属氢氧化物的溶剂体系研究报道较多<sup>[32-34]</sup>。由于纤维素分子链上含有大量的极性羟基，各种碱液便成为纤维素良好的溶胀剂。碱溶液中的金属离子通常是以“水合离子”的形式存在。由于这种离子半径较小，容易进入到纤维素分子内部，从而打开纤维素分子间及分子内的氢键，促使纤维素溶解在碱溶液中。近年来，张俐娜等人<sup>[35-37]</sup>利用 NaOH/尿素/水溶液体系在低温下实现了纤维素的快速溶解，该溶剂体系在溶解纤维素时操作简便，并且对黏均分子量较大的纤维素仍具有较好的溶解性。其溶解机理是在低温下，通过尿素分子有效地破坏纤维素分子间的氢键，加速纤维素溶解在水中，同时 NaOH 能够与尿素和纤维素形成包络物以防止凝胶的形成，因此在该体系下获得的纤维素溶液能够在低温下稳定存在而不发生凝胶现象。该方法所产生的废液可用于化肥生产，属于绿色环保的溶剂。因此，该方法的提出为纤维素工业化带来了新的发展契机和更广阔的发展前景。

### 1.2.3 海藻酸钠

海藻酸钠（sodium alginate, SA）是一种天然多糖，主要来源于天然海藻，是海藻细胞壁和细胞间质的主要成分<sup>[38]</sup>。海藻酸分子是由 $\beta$ -D-1,4-甘露糖醛酸（M）和 $\alpha$ -L-1,4-古洛糖醛酸（G）两种单体组成的无规嵌段聚合物，两种糖醛酸在分子链中的比例以及所处位置的不同，都会造成海藻酸的性质有所差异，如黏性、凝胶性、离子选择性等<sup>[39, 40]</sup>。海藻酸钠的分子式为 $[C_6H_{7}O_6Na]_n$ ，相对分子质量为 $3.2 \times 10^4 \sim 4 \times 10^5$  g/mol，其结构式如图 1.2 所示：



**图 1.2** 海藻酸钠的分子结构  
**Fig.1.2** The structure of sodium alginate.

海藻酸盐无毒、易溶于水，水溶液粘度高，并且具有吸湿性强且保水性好的

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文全文数据库